

1. JP,11-238935,A(1999)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-238935

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number : 10-036921

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing :

19.02.1998

(72)Inventor : NISHIO JOSHI

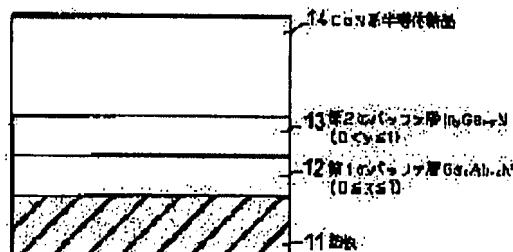
FUJIMOTO HIDETOSHI

(54) GAN COMPOUND SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the crystal property of a gallium-nitride-based compound semiconductor growing on a buffer layer at a high yield rate, by constituting a buffer layer on the side of a substrate in the two or more layers with GaAlN, and constituting the butter layer on the side of a GaN-based compound semiconductor layer by InGaN in the laminated structure.

SOLUTION: On a substrate 11, GaAl_{1-x}N_x (0≤x≤1) as a first buffer layer 12 and In_yGa_{1-y}N (0≤y≤1) as a second buffer layer 13 thereon are laminated. A gallium-nitride-based compound semiconductor crystal 14 is grown thereon. The structure of an epitaxial wafer is formed in this way. After the growing nucleus is formed of the first buffer layer 12 by introducing the second buffer layer 13, the crystal defect present in the first buffer layer 12 can be embedded without drawing the growing surface at the layer, wherein the growing speed vertical to the growing direction of the thin-film crystal is relatively high. Therefore, the defect density of the gallium-nitride compound semiconductor or growing thereon can be decreased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

[HELP]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-238935

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 S 3/18

識別記号

F I

H 0 1 S 3/18

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-36921

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月19日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 西尾 謙司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 藤本 英俊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

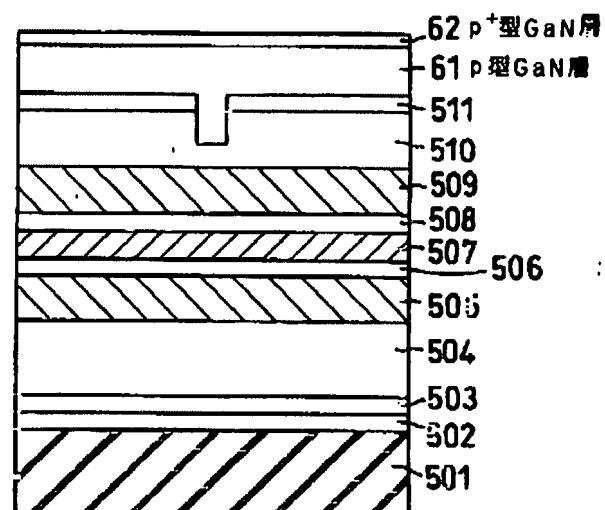
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 GaN系化合物半導体装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 窒化ガリウム系半導体薄膜成長では、ナノパイプと呼ばれることもある比較的大きな結晶欠陥等起因する結晶性および表面モフォロジーが劣悪であるという問題がある。

【解決手段】 未発明は基板上に $Ga_xAl_{1-x}N$ ($0 \leq x \leq 1$) からなる第1のバッファ層設けたGaN系化合物半導体装置などその製造方法の特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に2層以上のバッファ層を設け、そのバッファ層上にGa_xN系化合物半導体層からなる積層構造を構成したGa_xN系化合物半導体装置において、前記2層以上のバッファ層のうち、基板側のバッファ層をGa_xAl_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$)で構成し、積層構造のGa_xN系化合物半導体層側のバッファ層をIn_yGa_{1-y}N ($0 < y \leq 1$)で構成したことを特徴とするGa_xN系化合物半導体装置。

【請求項2】反応容器内に反応ガスを供給し、基板上に800℃以下の温度で第1のバッファ層を成長させ、その第1のバッファ層上に、第2のバッファ層を成長させた後、800℃以上の温度でGa_xN系化合物半導体の結晶を成長させて窒化ガリウム系化合物半導体装置を製造する方法において、前記第1のバッファ層をGa_xAl_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$)で示されると共に、前記第2のバッファ層をIn_yGa_{1-y}N ($0 < y \leq 1$)で示されることを特徴とするGa_xN系化合物半導体装置の製造方法。

【請求項3】請求項2記載の成長方法が有機金属を用いた気相成長方法であることを特徴とするGa_xN系化合物半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Ga_xN系半導体の結晶を用いたGa_xN系化合物半導体装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、Ga_xN系化合物半導体、例えば、一般式がGa_xAl_{1-x}N (但しxは $0 \leq x \leq 1$ の範囲である)で示される材料の青色発光デバイスが注目を集めている。Ga_xN系化合物半導体の結晶を成長させる方法として、有機金属化合物気相成長法(以下MOCVD法と呼ぶ)が広く知られている。この方法は基板を設置した反応容器内に反応ガスとして有機金属化合物ガスを供給し、結晶成長温度をおよそ900℃～1100℃の高温で保持して、基板上に化合物半導体結晶のエピタキシャル層を成長させる方法である。例えばGa_xNエピタキシャル層を成長させる場合には、III族ガスとしてトリメチルガリウムと、V族ガスとしてアンモニアとを使用する。

【0003】このようにして成長させたGa_xN系化合物半導体のエピタキシャル層を用いて半導体装置を製造するためには、結晶性を格段に向上させることが不可欠である。

【0004】また、MOCVD法を用いて基板上に直接成長された、例えばGa_xN層の表面は、六角形のピラミッド状、あるいは六角形状の成長パターンとなり、無数の凹凸ができ、その表面モフォロジーは極めて悪くなる欠点がある。表面に無数の凹凸がある表面モフォロジー

の極めて劣悪な半導体の結晶層を使用して例えば青色発光ダイオードを作成することは、非常に歩留まり悪く、ほとんど不可能であった。

【0005】このような問題を解決するために、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶を成長させる前に、基板上にAlNのバッファ層を成長させる方法[Appl. Phys. Lett. 48, (1986), 353 (アプライドフィジックスレターズ48巻、1986年、353頁、および特開平2-229476号公報)]や、Ga_xNのバッファ層を成長させる方法[Jpn. J. Appl. Phys. 30, (1991), L1705、(ジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジックス30巻、1991年、L1715頁、及び特開平4-297023号公報)]が提案されている。この方法は、サファイア基板上に、成長温度400～900℃の低温で、膜厚が10～120nmのバッファ層を設けるものである。この方法はバッファ層の上にGa_xNを成長させることによって、Ga_xN半導体層の結晶性および表面モフォロジーを改善できる特徴がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら前記方法は、バッファ層の成長条件が厳しく制限され、しかも膜厚を非常に精度高く厳密に設定する必要があるため、そのバッファ層を、大面積のサファイア基板、例えば直径約50mmのサファイア基板上全面に、均一に一定の膜厚で形成することが困難である。従って、そのバッファ層の上に形成する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性および表面モフォロジーを歩留まり良く改善することが困難であり、また、その結晶性は未だ実用的な半導体レーザ等を製造するのに供されるには至っておらず、格段の結晶性向上が求められていた。特に、ナノパイプと呼ばれることもある比較的大きな結晶欠陥の存在は、半導体装置の特に信頼性を向上させるときの大きな傷害となることが広く認識されている。

【0007】本発明はこのような事情を鑑みてなされたもので、その目的とするところはバッファ層上に形成されるGa_xN系化合物の表面モフォロジーを実用レベルまで改善した半導体装置を得ると共に結晶性を向上させて結晶欠陥を大幅に低減させ、更にGa_xN系化合物半導体装置が安定して、歩留まり良く成長できるための製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】また本発明のGa_xN系化合物半導体の装置の製造方法は、反応容器内に反応ガスを供給し、800℃以下の温度で成長させる第1のバッファ層上に、第2のバッファ層を隣接して成長させた後、800℃以上の温度で成長させるGa_xN系化合物半導体の結晶を成長させる方法であって、前記第1のバッファ層をGa_xAl_{1-x}N ($0 \leq x \leq 1$)で表わされると共に、第2のバッファ層をIn_yGa_{1-y}N ($0 < y \leq 1$)で表わされることを特徴とするものである。

【0009】前記第2のバッファ層の厚みは2nm以上200nm以下、さらに好ましくは10nm~100nmの範囲に調整する。その厚さが2nmより薄いと、効果が見えなくなり、200nmより厚いと、当該バッファ層上に形成するGa_{1-x}N系化合物半導体の結晶に多くの結晶欠陥が発生し、表面モフォロジーを悪くする傾向がある。

【0010】(作用) 基板11上にGa_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1) を第1のバッファ層12として、その上にIn_yGa_{1-y}N (0 < y ≤ 1) を第2のバッファ層13として堆積させ、その上に窒化ガリウム系化合物半導体結晶14を成長させた場合のエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図を図1に示し、図2には第2のバッファ層の無い従来のエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図を示す。本発明の第2のバッファ層を導入することによって、第1のバッファ層で成長核を形成させた後に、薄膜結晶の成長方向に垂直な成長速度が相対的に速い層で第1バッファ層に存在する結晶欠陥を成長表面に引きずらないように埋没させることができるので、その上に成長される窒化ガリウム系化合物半導体の欠陥密度を非常に低減する事ができる。

【0011】ところでGa_{1-x}Nを第1のバッファ層としてGa_{1-x}N系化合物半導体結晶を成長させる方法は、Jpn. J. Appl. Phys. 30, (1991), L1705 (ジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジックス30巻、1991年、L1715頁)、及び特開平4-297023号公報等に詳しく述べられているが、それらの文献に記載されているバッファ層の作用を簡単に述べると以下の内容である。

【0012】低温(約600℃)で成長させるGa_{1-x}Nバッファ層は多結晶であり、次にこの多結晶のGa_{1-x}Nバッファ層の上にGa_{1-x}Nのエピタキシャル層を成長するために1000℃まで温度を上げると、Ga_{1-x}Nのバッファ層は部分的に単結晶化しGa_{1-x}Nエピタキシャル層用の種結晶として作用することになる。Ga_{1-x}Nバッファが無い時にはサファイア基板自身が種結晶となるため、方位が大きくばらついたGa_{1-x}Nの六角柱の結晶が成長してしまうという内容である。

【0013】本発明のようにIn_yGa_{1-y}N (0 < y ≤ 1) を第1のバッファ直上の第2のバッファとして形成した場合を従来のGa_{1-x}Nバッファのみを用いた場合と比較すると以下のようになると考えられる。

【0014】まず、第2のバッファ層として例えばy = 0.15のIn_yGa_{1-y}Nを形成する場合を考えると、Ga_{1-x}Nの融点は1700℃であり、InNの融点は1100℃である。このため、GaAlNの第1のバッファ層に比べて第2のバッファ層としてy = 0.15のIn_yGa_{1-y}Nを用いる場合では、膜厚方向と垂直な方向の成長速度がGa_{1-x}Nより大きいことが期待される。その理由は、単結晶層の最適成長温度を考えることにより理解できる。一般的に1100℃程度の高温が最適成

長温度と考えられるGa_{1-x}Nに対し、InNは550℃程度であるという報告がある。Ga_{1-x}Nでは550℃という低温では、成長フロントに凝縮種が付着してから基板上を移動してキンクあるいはステップまで到達するよりも先にその場で固層に取り込まれてしまうために単結晶ができないのであるが、InNでは、基板上での凝縮種の移動が相対的に速いためこのような低温で単結晶成長が可能であると解釈してよい。また、InNは分解しやすいためにInあるいはN(原始状態なのか、ラジカルなのかという形態は不明)としても成長フロントに留まれる時間が相対的に長いということも意味しており、ウエーハ面内方向への成長速度成分がGa_{1-x}Nに比べて十分大きい訳である。その分、反面としてウエーハ垂直方向への成長速度は遅い。Ga_{1-x}Nでは、その最適成長温度1100℃付近での成長でも、六角柱状の結晶がまず出来、それらが繋がって平坦な成長になっていく事が知られている。このことから、ウエーハ面内方向と垂直方向の成長速度比が材料によって異なり、InNの方がGa_{1-x}Nよりも面内方向成分が相対的に大きいことが十分予想されるのである。

【0015】したがって、成長核供給という非常に成長初期の段階で、まず平坦な成長フロントを形成できることになる。その結果、第2のバッファ上に成長する例えばGa_{1-x}Nエピタキシャル層の成長様式としては島状成長から2次元成長への移行が非常に初期の段階あるいは、最初から2次元成長を実現することが出来るようになり、非常に転位密度の低い、結晶欠陥の少ない結晶が得られる、という具合に結晶性の大幅な向上が実現できる等の利点があると考えられる。

【0016】以上のような予測を確認するために、サファイア基板上に600℃で約50nm成長したGa_{1-x}Nの第1のバッファの直上に第2のバッファ層としてIn_yGa_{1-y}NのIn組成yを変化させた第2のバッファをそれぞれ20nmになるように成長させてから、更にその上に1100℃でGa_{1-x}Nエピタキシャル層を4μmの厚さで成長させたそれぞれの試料を溶解KOHエッチングを20秒行なって、表面から穴の密度を光学顕微鏡を用いて撮影した同じ視野の写真中の六角形の穴の数を数えることによって計測した。ここではその数をエッチビット密度と呼ぶ。エッチビット密度は結晶欠陥の密度と相関関係にあると考えられるので、結晶性の指標に選んだ。少ないほど結晶性が良いことに対応する。図3に第2のバッファ層のIn組成とエッチビット密度との関係を示す。y = 0とはGa_{1-x}Nのことであるが比較のために入れた。但し、Ga_{1-x}Nを第2のバッファに用いた場合は、第1のバッファのみと同じことである。また、Ga_{1-x}Nバッファのみの場合には溶解KOHエッチングを実施するまでもなく穴が顕微鏡観察で見られ、エッチングをすると、ウエーハ全面凸凹になり、ビットの数を数えることが出来なくなってしまったので、参考までに括弧付

きで示すことにする。

【0017】図3からわかるようにIn組成が高くなるにつれてエッチピット密度が急激に減少し、結晶性が良くなる事がわかる。従って、上記考察通りの効果があることが判明した。

【0018】次に、第1のバッファ上に成長させるGa_Nの直上に更にIn組成の高い第2のバッファ層を厚く(70nm)成長させた上に1100℃でGa_Nエピタキシャル層を4μmの厚さで成長させた場合について調べてみた。しかし、意に反してエッチピット密度は明らかに増えてしまっていた。第2のバッファのIn組成を高くすると、第2のバッファ成長時の結晶性は向上するかもしれないものの、Ga_Nエピタキシャル成長を行なう1100℃という高温での耐性が悪くなってくるといふ別の現象とのせめぎあい以最適値が存在するようである。従って好ましい第2のバッファ層のIn組成は $y=0.15$ を超えないことが望ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細を図示の実施形態によって説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための方法を例示するものであって、本発明の方法は成長条件、有機金属化合物ガスの種類、使用する材料等を下記のものに限定するものではない。本発明の結晶成長方法は、特許請求の範囲において種々の変形を加えることができる。図4に本実施形態に用いた有機金属気相成長装置の概略構造を示す。43は石英製の反応容器でありガス導入管45から原料ガスを供給し、排気管44よりガスを排出する構成になっている。グラファイト製のサセプタ42は高周波加熱コイル46によって加熱され、サセプタ42の温度は、W熱電対47によって測定および制御される。基板41はサセプタ42の上に直接置かれ、加熱される構成を取っている。この様な結晶成長装置を用いて窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長を実施した。

【0020】(第1の実施形態)下記の工程でサファイア基板にGa_Nのエピタキシャル層を2μmの厚さで成長させた。

① 洗浄された直径50.8mmのサファイア基板41をサセプタ42の上に乗せる。

② 石英製の反応容器43内を排気管44より真空ポンプ(図示せず)で排気した後、さらに内部を水素で置換する。

③ その後、水素ガスを反応ガス導入管45から反応容器43内に供給しながら、サセプタ42を高周波加熱コイル46によって熱電対47指示温度で1060℃まで加熱する。

④ この状態を10分間保持し、サファイア基板41表面の清浄度を高める。

⑤ 次にサセプタ42の温度を500℃まで下げて、温度が安定するまで待つ。

⑥ 続いてガス導入管45から水素と窒素の混合ガスを供給すると共に、アンモニアガスを供給する。ガス導入管45から供給する水素ガスと窒素ガスの流量はそれぞれ15.5リットル/分、5リットル/分、アンモニアガスの流量は9.5リットル/分とし、この状態で熱電対47指示温度が500℃に安定するまで待つ。

⑦ その後、第1のバッファ層を形成するため、ガス導入管45からアンモニアガスに加えてTMG(トリメチルガリウム)ガスを 3.7×10^{-5} モル/分で4分流す。ここで膜厚50nmのGa_Nバッファ層が形成された。

⑧ 次にガス導入管45からTMI(トリメチルインジウム)ガスを追加供給開始して第2のバッファ層を成長させる。この時TMIガスは 1.5×10^{-4} モル/分で1分間流す。次にTMGガスとTMIガスのみを止めて、バッファ層の形成を止める。ここで膜厚20nmのInGa_Nバッファ層が形成できた。さらに他のガスは流しながらサセプタ42の温度を熱電対47指示温度で1000℃まで上昇させる。

⑨ 熱電対47指示温度が1020℃まで上昇した後、ガス導入管45から、アンモニアガスと水素ガスに加えてTMGガスを 1.4×10^{-4} モル/分の流量で60分間供給して、Ga_Nエピタキシャル層を2.0μmの膜厚で成長させる。このようにして膜厚50nmのGa_Nバッファ層、その上に膜厚20nmのInGa_Nバッファ層、そして更にこれの上に膜厚2μmのGa_Nエピタキシャル層を成長させた。

【0021】(第1の比較例)第1の実施形態の比較として以下の実施形態との比較を行なった。即ち、第2のバッファ層を形成しない以外は、第1の実施形態と同様にGa_Nバッファ層の上に2.0μmのGa_Nエピタキシャル層を成長させた。

【0022】成長後ホール測定を室温で行ない、本発明によるGa_Nエピタキシャル層と第1の比較例によるGa_Nエピタキシャル層のキャリア濃度と移動度とをそれぞれ求めた。

【0023】無添加の結晶を成長した場合にはキャリア濃度が小さく、しかも移動度が大きい程、結晶性が良くまた不純物濃度が小さい事を表わす。本発明によるGa_Nは、キャリア濃度が $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ 、移動度約700²/V・secと非常に良い値を示す。一方、第2のバッファを用いなかった第1の比較例のGa_Nは、キャリア濃度が $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、移動度が約300cm²/V・secであった。また、転位密度は本発明によるGa_Nでは平均すると $8 \times 10^4/\text{cm}^2$ であり、従来方法や第1の比較例のGa_Nで得られた $10^8/\text{cm}^2$ 以上という値から大幅に低減できるようになったことがわかる。また、従来方法および第1の比較例のGa_Nにおいては、ウェーハの温度分布がある程度ついてしまうことが避けられないと考えられるウェーハ周辺部においては、最適温度条件からずれることによると思われ

る穴の発生が多く見られたが、本実施例でのGa_{0.5}N_{0.5}では、特にウエーハ面内の温度分布を改善する手だてを取らなくとも穴の発生は見られなくなり、穴の発生という問題に対しても十分効果のある余裕ある条件になったためであると解釈される。

【0024】なお、本実施形態では基板材料としてサファイアを用いたが、これに限定される訳ではなく、炭化珪素、スピネル、シリコン等を用いた場合にも従来の第1のバッファ層のみを用いる場合に比べて格段の差があり、効果大であることが本発明者等の実験によって確認されている。

【0025】(第2の実施形態)第1の実施形態に示した様なGa_{0.5}N_{0.5}が成長できる条件を用いて、次のようにレーザダイオードの作製を行った。第1の実施形態記載の④のバッファ層を形成する工程において④で成長した第1のバッファ層の成長温度からより低温にしてから第2のバッファ層を成長させると、第2のバッファ層のIn組成が高くなり、より高温に設定するとIn組成の低いInGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層が成長できる。あらかじめ、色々と第2のバッファ層の成長時の温度を変化させて、その上に成長させるエピタキシャルGa_{0.5}N_{0.5}層の表面モフォロジーとホール測定による移動度とバックグラウンドキャリア濃度を指標に最適温度を選んでおいた。図5に工程断面図を示す。

【0026】ガス導入管45から水素を供給しながら高周波加熱コイル46に通電を開始し、サセプタ42の上に置いたサファイア基板41、501を加熱し、熱電対47の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対47の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでTMGおよびアンモニアガスの供給を開始し、第1のGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層502の成長を50nm分行った。温度を10℃下げてTMIの供給を追加し、第2のInGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層503を30nm成長させてから温度を1200℃に再上昇させた。

【0027】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型Ga_{0.5}N_{0.5}層504を4μm成長した。その後、トリメチルアルミニウム(以下TMAと略する)を追加供給することによって、珪素添加のn型Ga_{0.5}Al_{0.5}N_{0.5}層505を0.6μm成長した。TMAの供給を停止して引き続いてn型Ga_{0.5}N_{0.5}層506を0.1μm成長した。TMG、シランの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、もう1系統ずつ用意したTMGとTMIのラインを用いて多重量子井戸7ベアからなる活性層507を作成した。活性層は量子井戸層がIn組成14%で厚さ3.5nm、量子障壁層がIn組成3%で厚さ7nmとなるように成長した。TMIの供給を停止してから温度を1200℃に戻し、安定した所でビスシクロペンタジエニルマグネシウム(以下Cp₂Mgと略する)

を供給してマグネシウム添加のp型Ga_{0.5}N_{0.5}層508を0.1μm成長させた。続いてTMAを追加供給してp型Ga_{0.5}Al_{0.5}N_{0.5}層509を0.6μm成長させた。続いて、TMAの供給を停止してそのままマグネシウム添加のp型Ga_{0.5}N_{0.5}層510を1μm成長させた。その後、Cp₂Mgの供給を停止すると同時に水素で希釈したシランガスを供給してn型のGa_{0.5}N_{0.5}511を0.1μm成長した。

【0028】その後、TMGとシランガスの供給を停止し、高周波加熱コイル46への通電を停止した。温度が350℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。

【0029】以上のようにして得られたウエーハをSiO₂をマスクに用いた反応性イオンエッチングによってウエーハの一部をマグネシウム添加のp型Ga_{0.5}N_{0.5}層510まで掘った。

【0030】続く工程につき図6を参照しながら説明する。SiO₂マスクを弗化水素酸で取り除いた後、もう一度有機金属気相成長装置の中に導入し、今度はアンモニアを流したまま高周波加熱装置46による加熱を開始して、1200℃で安定したところでTMGとCp₂Mgを供給し、但しこの時のCp₂Mg量は先に成長したp型Ga_{0.5}N_{0.5}層510の時と同じ量でまず1μm成長させ、掘った穴を埋めるp型Ga_{0.5}N_{0.5}層61を成長した。

【0031】続いてCp₂Mgを急に3倍の量に増やしたp⁺型Ga_{0.5}N_{0.5}層62を成長させた。その後、TMGの供給を停止し、高周波加熱装置46への通電を停止した。温度が850℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。以上のようにして得られたウエーハは図6に示す様な構造になっていることを、断面電子顕微鏡観察によって確認した。

【0032】また、最表面となる層62の表面状態を肉眼および光学顕微鏡で詳細観察したが、穴とかうねりとかの特徴的な模様等は観察されなかった。次に上述のごとく断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面からn型Ga_{0.5}N_{0.5}層504までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、メタルマスクを用いた反応性イオンエッチングによってウエーハの一部をマグネシウム添加のn型Ga_{0.5}N_{0.5}層504まで掘った。

【0033】マスクを付けてからn型用のTiとAlの合金を蒸着した。p⁺型Ga_{0.5}N_{0.5}層62上のSiO₂マスクを弗化水素酸で除去し、n型Ga_{0.5}N_{0.5}層504上の前記TiとAlとの合金の上にSiO₂マスクを付けてからPtとVを蒸着して、SiO₂マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気中で熱処理を行うことでn型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0034】以上のようにして作成した半導体レーザは、室温で特性の測定を実施したところ、4.5Vの電圧下で、20mAの電流が流れ、連続発振していることを確認した。この状態で連続で試験を続行し、動作電流

が2倍になるまでの寿命を測定した。寿命を測定した素子は全数で230個であったが、5000時間の寿命を示した素子は212個であり、本発明の方法を用いない場合は1枚のサファイア基板上に数多く作成された素子の内、連続発振する素子は30個だけであり、その時5V、20mAで室温にて連続発振していたが、5000時間の寿命を持つ素子わずか2個であったことに比べて格段の進歩が確認できた。

【0035】このように本実施形態によれば、レーザの室温連続発振の動作電圧、電流値の低減が図られることはもちろんのこと、寿命を飛躍的に向上させることができる。更に、ウェーハ面内での特性分布も顕著な特徴が見られず、素子の歩留まりが高くなることに大きく寄与していることも同時に確かめられた。

【0036】(第3の実施形態)第1の実施形態に示した様なGaNが成長できる条件を用いて、次のようにレーザダイオードの作製を行った。第1の実施形態記載の④のバッファ層を形成する工程において⑤で成長させる第1のバッファ層の成長温度から⑥で成長させる第2のバッファ層の成長温度まで徐々に成長温度を変化させると共に、⑥のはじめには流さなかったTMIを温度変化に合わせて供給し、その供給量を徐々に増やして⑦で流すTMI量まで変化させた。即ち、明確な第1のバッファ層と第2のバッファ層という界面を形成せず、徐々にGaNから⑧のInGaNに変化する部分を持つバッファ層を用いて、その上にエピキシャルGaN層を成長させた。その後の工程は、例えば第2の実施形態に記載した半導体レーザの製造工程や、あるいは第4の実施形態に記載した発光ダイオードの製造工程を適応して、各々性能を評価したが、遜色無い結果が得られた。即ち、厳密に第1のバッファ層と第2のバッファ層が分離して存在していなくとも、すなわち徐々にIn組成が変化する層を挟んでいても、それぞれの役割を果たささえすればそれで良く、同様の効果が得られることが分かった。

【0037】(第4の実施形態)第3の実施形態において、第1のバッファ層と第2のバッファ層との境界は不鮮明になっていてもよい場合の説明をしたが、次に、第1のバッファ層と第2のバッファ層の間の厳密な意味での別の層、あるいはそれを変質層とも呼べるような極薄い層を有していても同等以上の効果が得られる場合につき説明する。即ち、広い意味では第1のバッファ層の最上部と言いつても同じ事なのであるが、本発明者等が種々行なった実験の中で、第1のバッファ層の成長の最終段階で、モノシランガスを成長装置に導入することによって、Si濃度の高い第1のバッファ層を、ほとんどSi濃度を検出できない第1のバッファ層のほとんどの部分の上に設ける(第1のバッファ層の最上部のみにSiを添加した部分を形成することと同義)ことは、この部分を導入しない場合に比べてより効果が大きい場合も見うけられた。これは、Siの導入によって第1のバッ

ファ層の最表面部の核形成が助長され、その上に成長する第2のバッファ層の平坦化させる効果が最大限に発揮された結果ではないかと解釈している。

【0038】(第5の実施形態)第1の第2の実施形態記載の構造の内、第1のバッファ層502をGaAlNとした構造を作成したが、GaNを第1のバッファ層に用いた場合と遜色の無い表面状態、素子特性が得られた。

【0039】(第6の実施形態)これまで、製造する素子として半導体レーザを例に取り説明してきたが、次に発光ダイオードの製造工程につき説明する。結晶成長に用いた有機金属気相成長装置は図4に示すものが既略構造図である。図7(a)に、工程断面図を示す。

【0040】ガス導入管45から水素を供給しながら高周波加熱コイル45に通電を開始し、サセプタ42の上に置いたサファイア基板41、71を加熱し、熱電対47の指示が1200℃になるように調整した。以下、熱電対47の指示を単に温度と称する。この温度で10分保持してから温度を600℃まで下げ、安定したところでTMGアンモニアガスの供給を開始し、第1のバッファ層72としてGaNの成長を40nm行った。引き続きTMIを追加供給してIn組成10%のInGaNを第2のバッファ層73として20nm成長した。TMGとTMIの供給を停止し、温度を1200℃に再上昇させた。

【0041】次いで、水素で希釈したシランガスとTMGの供給を開始し、珪素添加のn型GaN層74を4μm成長した。TMGとシランガスの供給を停止した後、温度を800℃まで下げ、安定してからTMGとTMIを供給し、InGaNの多重量子井戸活性層75を作成した。TMG、TMIの供給を停止すると共に昇温を開始し、温度を1200℃に戻し、安定した所でTMAとCp₂Mgを供給してマグネシウム添加のp型GaIn層76を0.7μm成長させた。TMAの供給を止めてp型GaN層77成長した後、続いて、Cp₂Mgの供給を増加してそのままマグネシウム多量添加のp⁺型GaN層78を0.1μm成長させた。その後、TMGとCp₂Mgの供給を停止し、高周波加熱コイル46への通電を停止した。温度が800℃まで下がったところでアンモニアの供給を停止した。

【0042】このウェーハは、p⁺型GaN層78の最表面を肉眼および光学顕微鏡観察したが、穴や表面状態の特徴的な模様などは観測されなかった。次に断面電子顕微鏡観察によって確認した最表面からn型GaN層74までの距離を基にしてエッチング条件を決定し、メタルマスクを用いた反応性イオンエッチングによってウェーハの一部をn型GaN層74まで掘った(図7(b))。

【0043】次の工程は図7(c)を用いて説明する。次にn型用のTiとAlの合金79を蒸着した。p⁺型

GaN層78上のSiO₂マスクを弗化水素酸で除去し、n型GaN層74上の前記TiとAlとの合金の上にSiO₂マスクを付けてからTiとPtとAuの積層構造80を蒸着して、SiO₂マスクを取り除いた後800℃で10分間窒素雰囲気中で熱処理を行うことでn型、p型共にオーム性電極特性を得た。

【0044】以上のように作成した半導体発光素子の断面を電子顕微鏡で観察したところ、各層共に設計通りの膜厚が実現されていた。また、光学特性を測定したところ、発光波長のピークは420nmであり、20mA電流を流すのに2.0Vという低い電圧で良く、また、発光効率は外部量子効率で13.4%と非常に高い効率とが実現できた。40mAにて、この発光ダイオードの寿命試験を行ったところ、1000時間経過後の不良率は1%以下であり、長寿命化がはかられていることが確認された。

【0045】(第7の実施形態)これまでの実施形態の中では、用いる基板としてサファイアの場合のみについて説明してきたが、次に、6H-SiC基板のSi面を用いた場合について説明する。この場合には、第1のバッファ層の組成xをゼロに近づける、即ちAlNに近い方が良い結果が得られた。但しこの場合には、そのまま第2のバッファ層を成長させるのではなく、一旦、1300℃付近まで温度を上昇させ、非晶質のGaAlNを十分核形成させてから第2のバッファ層を成長することが鍵であることを本発明者等は突き止めている。xが1に近い場合にはこのような高温処理が不要となる分、第2のバッファ層との組み合わせでも十分な効果が出ない場合もあり、やはり6H-SiC基板を用いる場合にはxがゼロに近い方が望ましいことが分かった。

【0046】(第8の実施形態)次に、基板材料として、GaNを用いた場合について説明する。単結晶GaN基板は近年注目を集めているが、その成長方法には比較的速い成長速度を特徴とする成長方法が採用される。従って、単結晶GaNは転位密度として $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ を下回る基板は非常に高価であったり、まず滅多に手に入れることも出来ない状況にある。すなわち、基板材料に通常の転位密度のGaNを用いる場合であっても、第1のバッファ層の存在は望ましく、基板からの転位の伝播を止めることが出来るという効果を示すことが、別途行なった本発明者等の実験により明らかになっている。

【0047】これまで述べたような製造方法を採用したところ、良品歩留まりが第1から第8の実施形態に記載した様に従来技術を用いた場合に比べて倍以上に向上した。

【0048】これは、最表面の平坦性が著しく改善されたことに対応した結果であると解釈している。これまで述べてきた各実施形態では、p型電極材料、n型電極材料としていくつかの例を挙げたが、同等以上のオーム性

と接触抵抗の値を示す電極材料及び熱処理方法であれば良く、種々変形して実施することが出来る。

【0049】

【発明の効果】以上説明したように、第2のバッファ層を第1のバッファ層の直上に形成することによって、その上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が飛躍的に向上する。したがって、本発明の方法で作製した半導体装置では、例えば発光素子の寿命が、特に発光素子がレーザの場合に大幅に改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の骨子を説明するためのエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図。

【図2】第1の比較例および従来例を説明するためのエピタキシャルウエーハの構造を表わす断面図。

【図3】本発明の作用を説明するための図で、第2のバッファ層のIn組成とその上のGaNエピタキシャル層のエッチピット密度との関係を示す図。

【図4】第1から第4の実施形態に係わる半導体素子の製造工程を示すための図で、有機金属気相成長装置の断面概略構成を示す図。

【図5】第2の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程の前半を示す図。

【図6】第2の実施形態に係わる半導体レーザ素子の製造工程の後半を示す図で、図5に続く工程を説明するための素子断面図。

【図7】第4の実施形態に係わる半導体発光ダイオードの製造工程を示す図。

【符号の説明】

11、21…基板

12、22…第1のバッファ層Ga_xAl_{1-x}N (0 ≤ x ≤ 1)

13…第2のバッファ層In_yGa_{1-y}N (0 < y ≤ 1)

14、23…窒化ガリウム系半導体結晶

41、501、71…サファイア基板

42…サセプタ

43…反応容器

44…排気管

45…ガス導入管

46…高周波加熱コイル

47…熱電対

502、72…第1のバッファ層GaN

503、73…第2のバッファ層InGaN

504、74…n型GaN (コンタクト) 層

505…n型GaAlN (クラッド) 層

506…n型GaN (ガイド) 層

507…活性層

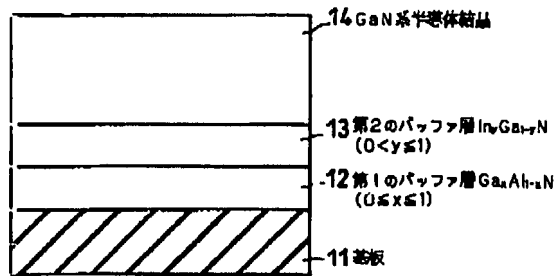
508…p型GaN (ガイド) 層

509…p型GaAlN (クラッド) 層

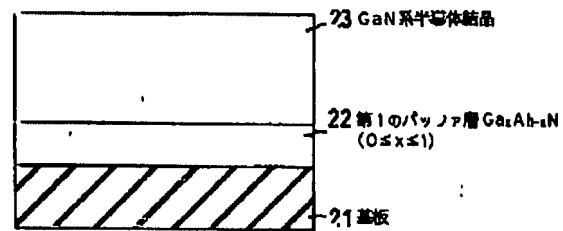
510、61、77…p型Ga_{0.9}N層
 511…n型Ga_{0.9}N(ブロック)層
 62、78…p⁺型Ga_{0.9}N(コンタクト)層
 75…InGa_{0.9}N多重量子井戸活性層

76…p型GaAlN層
 79…n型電極
 80…p型電極

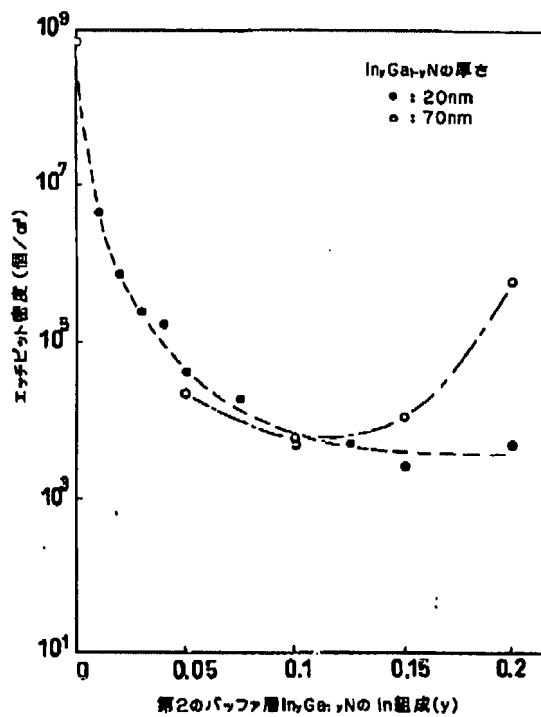
【図1】



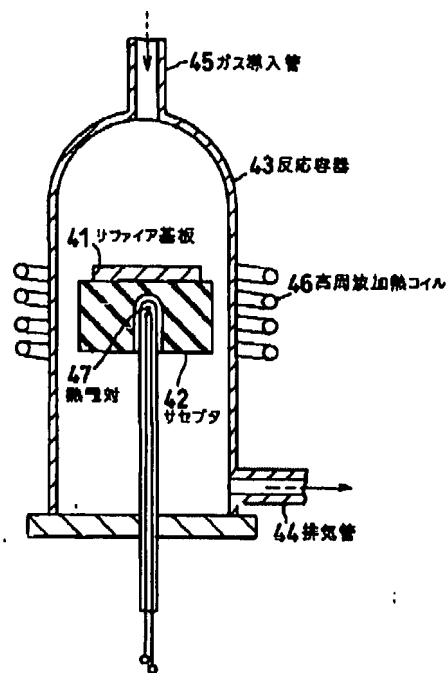
【図2】



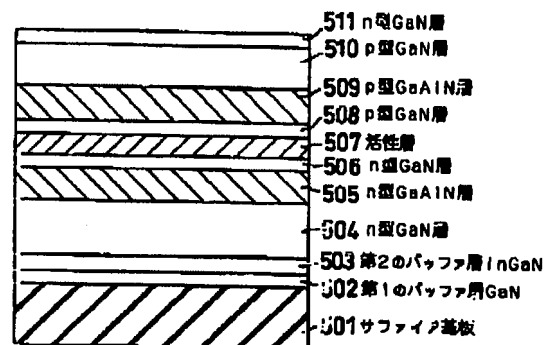
【図3】



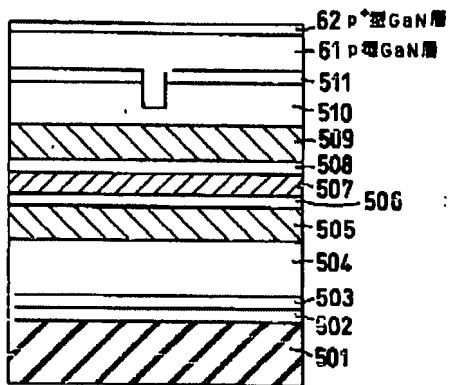
【図4】



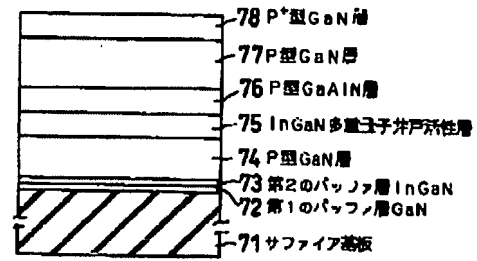
【図5】



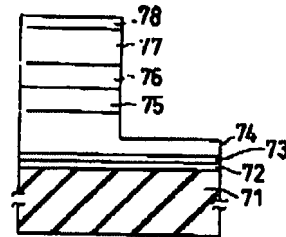
【図6】



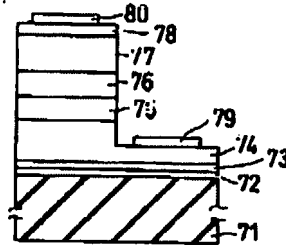
【図7】



(a)



(b)



(c)